

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-166356

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl.⁶
C 23 C 16/50
H 05 H 1/46

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-311877

(22)出願日 平成5年(1993)12月13日

(71) 出願人 000002174

精水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 湯浅 基和

奈良県奈良市右京2-1-2

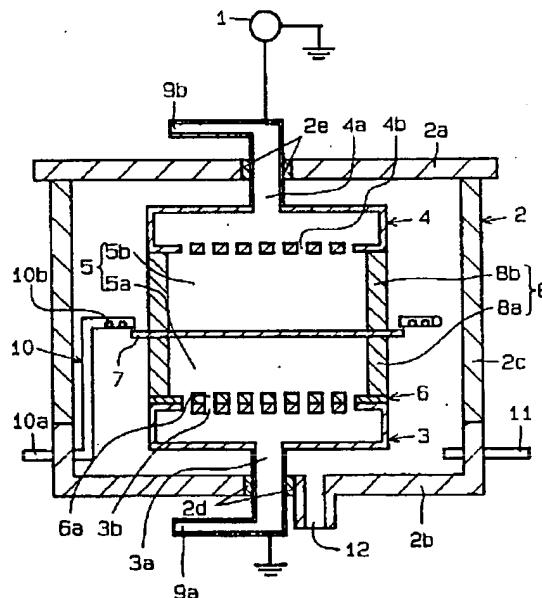
河合 重征

(54) 【発明の名称】 基板の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 反応用ガスを効率良く基板表面に供給し、少量のガス使用量で同時に基板の表裏両面処理を行ない得る基板の表面処理方法を提供する。

【構成】 第1の多孔金属電極3の一面に開孔6aを有する第1の固体誘電体6が設けられ、第1の固体誘電体6と対向して第2の多孔金属電極4が設けられ、第1および第2の多孔金属電極は反応用ガスを供給可能とされ、第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間に側面が第2の固体誘電体8で覆われた空間とされている。プラズマ発生装置の、該空間を上下に少なくとも2つに分割するように基板7を設置して、基板7に不活性ガスと反応用ガスを供給し、大気圧近傍の圧力下でグロー放電プラズマを発生させて、励起された活性種を基板7の表面と裏面に同時に接触させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の多孔金属電極の一面に開孔を有する第1の固体誘電体が設けられ、第1の固体誘電体と対向して第2の多孔金属電極が設けられ、第1および第2の多孔金属電極は反応用ガスを供給可能とされ、第1の固体誘電体と第2の多孔金属電極の間は側面が第2の固体誘電体で覆われた空間とされているプラズマ発生装置の、該空間を上下に少なくとも2つに分割するように基板を設置して、基板に不活性ガスを供給すると共に、第1の多孔金属電極と第1の固体誘電体を介し、および第2の多孔金属電極を介して基板に反応用ガスを供給し、大気圧近傍の圧力下で、電極に電圧を与えてグロー放電プラズマを発生させて、そのプラズマによって励起された活性種を基板の表面と裏面に同時に接触させることを特徴とする基板の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば、プラスチック、紙、金属、ガラス、セラミックス等の基板の表面処理方法に関し、さらに詳しくは、大気圧近傍の圧力下でのプラズマによる基板の表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、例えば、プラスチック、紙、金属、ガラス、セラミックス等の基板の表面の濡れ性制御や表面修飾の方法として、0.1～10 Torr程度の低圧のグロー放電プラズマによる表面処理方法が広く知られており、産業的にも応用されている。この表面処理方法においては、上記の圧力よりも高い圧力になると、放電が局所的になりアーカ放電に移行してしまい、耐熱性の乏しいプラスチックや紙のような基板への利用が困難となるので、通常、あらゆる基板に適用できるよう上記の圧力範囲が選ばれている。このため、真空（もしくは低圧）にする必要上、処理用の容器は高価な真空チャンバーを必要とし、また真空排気装置が必要とされる。さらに、真空中で処理するため大面積の基板に処理しようとすると、大容量の真空容器を必要とし、真空排気装置も大型のものが必要である。そのため、設備費用が高くなるという問題点があった。また、吸水率の高い基板の表面処理を行う場合、真空にするのに長時間を要し、処理品がコスト高になるという問題点もあった。

【0003】そこで、上記の種々の問題点を克服するために、装置、設備のコスト化と、大面積基板への処理が可能な大気圧下でのグロー放電プラズマが提案されてきた。例えば、特開平2-15171号公報には、電極表面に固体誘電体を配設する方法によって、特公平2-48626号公報には、細線型電極を用いる方法によって大気圧下でグロー放電プラズマを行う表面処理方法が提案されている。これらの提案では、ヘリウムを主とする不活性ガスと反応用ガスとの混合ガスを、複数の開孔

2

を有する多孔管から基板近傍のプラズマ域に供給する方法が用いられているが、この場合、大面積の基板になると均一にガスを拡散供給することが難しいという問題点があった。

【0004】また、特開平2-73979号公報には、一方を対向面に多孔板状の固体誘電体を配設した表面処理用反応ガスを供給可能な金属電極とし、他方を金属電極とした、対向する2つの電極の間に基板を設置し、電極間の空間に不活性ガスと反応用ガスを供給し、大気圧近傍の圧力下で、電極に電圧を与えてグロー放電プラズマを起こさせ、そのプラズマによって励起された活性種を基板表面に接触させることによる、薄膜形成法が提案されている。しかしながら、この方法では、反応用ガスのうち実際に表面処理に使用されるガスの割合が少なく、未使用のガスが多量に発生し反応用ガスの使用効率（収率）が悪いという問題点があった。

【0005】さらに、上記従来技術のいずれにあっても、基板の表裏を同時に同様の表面処理をすることは、プラズマ中に基板を浮かせて処理することによって可能であるが、同時に表裏異なる処理を施すことは出来ないという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応用ガスを効率良く基板表面に供給し、少量のガス使用量で同時に基板の表裏両面処理を行える基板の表面処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の基板の表面処理方法は、第1の多孔金属電極の一面に開孔を有する第1の固体誘電体が設けられ、第1の固体誘電体と対向して第2の多孔金属電極が設けられ、第1および第2の多孔金属電極は反応用ガスを供給可能とされ、第1の固体誘電体と第2の多孔金属電極の間は側面が第2の固体誘電体で覆われた空間とされているプラズマ発生装置の、該空間を上下に少なくとも2つに分割するように基板を設置して、基板に不活性ガスを供給すると共に、第1の多孔金属電極と第1の固体誘電体を介し、および第2の多孔金属電極を介して基板に反応用ガスを供給し、大気圧近傍の圧力下で、電極に電圧を与えてグロー放電プラズマを発生させて、そのプラズマによって励起された活性種を基板の表面と裏面に同時に接触させることを特徴とする。

【0008】本発明において、基板の表面処理とは、主として、表面官能基層の形成やフリーラジカル層の形成や親水性や撥水性の薄膜を形成することなどによって、基板の表面エネルギーを制御し、基板の濡れ性や接着性を改質することや、基板表面に無機質や有機質の薄膜を形成させて、基板に化学的、機械的、光学的、電気的特性等を付与することを指す。

【0009】本発明においては、表面処理の目的に応じ

3

て選択された反応用ガスと不活性ガスをプラズマ域に供給し表面処理を行う。反応用ガスとしては、例えば、基板表面にフッ素を化学結合させ表面エネルギーを低くし撥水性を付与する場合には、フッ素含有のガスを使用する。フッ素含有ガスとしては、4フッ化炭素(CF_4)や、6フッ化炭素(C_2F_6)等の飽和フッ化炭素ガスや6フッ化硫黄(SF_6)等のフッ化硫黄ガスが挙げられる。

【0010】また、逆に表面エネルギーを高くし親水性を付与する場合には、表面にカルボニル基、ヒドロキシル基、アミノ基等の官能基を有する層を形成させるために、炭化水素化合物のガスを使用する。上記炭化水素化合物としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン類；エチレン、プロピレン、ブテン、ベンテン等のアルケン類；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン類；アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素類；シクロプロパン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類；シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン類；メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メタナール、エタナール等のアルデヒド類などが挙げられ、これらは、単独で使用されてもよいし2種以上併用されてもよい。また、この場合、酸素ガスや酸素と水素の混合ガスや水蒸気、アンモニアガス等を使用することも可能である。

【0011】また、基板に化学的、機械的、光学的、電気的特性等を付与するために、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 等の金属酸化物薄膜を形成する場合には、水素化金属ガス、ハロゲン化金属ガス又は金属アルコラート等の金属有機化合物のガスもしくは蒸気が用いられる。

【0012】不活性ガスとしては、He、Ne、Ar、Xe等の希ガスや窒素ガスの、単体又は混合ガスが用いられるが、準安定状態の寿命が長く反応用ガスを励起分解するのに有利なHeを用いるのが好ましい。He以外の不活性ガスを使用する場合は、2体積%以内のアセトンやメタノール等の有機物蒸気やメタン、エタン等の炭化水素ガスを混合する必要がある。

【0013】反応用ガスと不活性ガスとの混合比は、ガスの種類、電極構造、投入電力などによって適宜決められるが、反応用ガスが10体積%以下の時にグロー放電が観察され表面処理が可能となる。撥水性を付与する場合は、フッ素含有ガスと不活性ガスとの混合比は、フッ素含有ガス濃度が約10体積%以上では高電圧を印加してもグロー放電プラズマが発生し難いため、約10体積%以下が好ましく、反応ガスの使用量が少なくてすみ、且つ撥水性を付与可能な0.3~5.0体積%の間がより好ましい。

【0014】本発明に使用される基板は、材質、形状等

4

は特に限定されず、プラスチック、金属、ガラス、セラミック、紙、繊維等が挙げられ、緻密でも多孔質でも構わない。プラスチックとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエスチル；ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリスチレン；ポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリカーボネート；ポリアクリロニトリル等のフィルムあるいはシートが使用できる。フィルムの場合、延伸されたものでも未延伸のものでも構わない。また、表面洗浄や表面活性化の公知の処理を行ったものでも構わない。

【0015】以下にプラスチックの表面に撥水性を付与する場合を例に、図に基づいて本発明を詳細に説明する。図1は、本発明に使用されるプラズマ発生装置の一例を示す模式断面図である。本装置は、電源部1、処理容器2、対向する第1の多孔金属電極3と第2の多孔金属電極4、対向する2つの電極間のプラズマ処理部から構成されている。

【0016】電源部1は10kHz~100kHzの周波数で、最高7kVの電圧を印加可能とされている。撥水性を付与するには10~30kHzの周波数が好ましい。プラズマ形成は高電圧の印加によって行うが、印加電圧が低すぎるとプラズマ密度及びセルフバイアスが小さくなるので、処理に時間がかかり非効率的であり、高すぎるとアーク放電に移行する挙動を示すので、電界強度5~40kV/cm程度になるように電圧を印加するのが好ましい。

【0017】処理容器2は、上面2aと底面2bがステンレス製、側面2cがパイレックスガラス製であり、底面2bと第1の多孔金属電極3との間に絶縁体2dおよび上面2aと第2の多孔金属電極4との間に絶縁体2eが配設されている。処理容器2の材質は、これに限らず、全てがガラス製、プラスチック製でも構わないし、電極と絶縁がとれているならばステンレスやアルミニウム等の金属製でも構わない。

【0018】第1の多孔金属電極3および第2の多孔金属電極4は、多孔金属電極自体がガスの供給管を兼ねているものであり、図1に示すように、電極の内部にガスの通路3aおよび4aが設けられており、対向する他方の電極に対する対向面が、ガスの出口部となる多数の開孔3bおよび4bを有する多孔性の面とされているものであり、反応用ガスが供給可能とされている。なお、第1の多孔金属電極3と第2の多孔金属電極4はどちらか一方が陽極側、他方が陰極側となるように接続される。

【0019】第1の多孔金属電極および第2の多孔金属電極の材質は、ステンレスや真鍮等の多成分系の金属でも、銅、アルミニウム等の純金属でも構わない。

【0020】本発明においては、第1の多孔金属電極3の一面に開孔6aを有する第1の固体誘電体6が設けられる。なお、第1の固体誘電体6は、必要に応じて、第

5

1の多孔金属電極3の一面でなく、第2の多孔金属電極4の一面に設けられてもよいし、第1および第2の多孔金属電極の両方の一面に設けられてもよい。

【0021】第1の固体誘電体6の形状としては、シート状でもフィルム状でも構わないが、第1の多孔金属電極3と同様にガスが通過できるような開孔6aを設ける必要がある。この第1の固体誘電体6の開孔6aの大きさは、第1の多孔金属電極3の開孔3bと同じかそれよりも小さくされる。上記固体誘電体6の厚みは、薄すぎると高電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が生じ、また、厚すぎると放電しにくくなるため、0.05~4mmの厚みが好ましい。

【0022】また、第1の固体誘電体6の第1の多孔金属電極3への配設は、第1の多孔金属電極の対向面の一部に配設されない部分があるとその部分にアーク放電が生じるので、対向面の全面に配設される必要がある。従って、第1の固体誘電体6に設けられる開孔6aは、その開孔によって多孔金属電極の一部が露出しないようにする必要がある。

【0023】対向する第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の配置構造としては、図1に示されるような互いに平行平板型であるのが好ましい。

【0024】対向する第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間の距離は、反応用ガスのガス流量、印加電圧の大きさ及び処理基板の厚み等によって適宜決定されるが、長すぎると対向する第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間の空間のガスの拡散の均一性が損なわれ、また、未使用の反応用ガスが多くなり非効率的であるため、0.5~20mmが好ましい。

【0025】第1の固体誘電体6の材質としては、セラミック；ガラス；ポリテトラフルオロエチレンやポリエチレンテレフタレート等のプラスチックが用いられ、反応用ガスとの反応性によって適宜選択される。例えば、ガラスは4フッ化炭素アラズマによって容易に溶けてしまうので、捲水性付与の場合には用い難い。また、誘電率の大きな材料ほど放電発生が容易であり、少ない印加電圧で放電可能である。

【0026】グロー放電プラズマによるプラズマ処理部5は、図1においては、第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間の空間である。本発明においては、上記の空間は側面が第2の固体誘電体8で覆われる。上記の空間の側面を第2の固体誘電体で覆う方法は、例えば、内部をくり抜いたシート状の2枚の第2の固体誘電体8aと8bを重ねて、第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間に挟み込む方法が挙げられる。この場合、前記の空間の側面を第2の固体誘電体8aと8bで効果的に覆うために、2枚の第2の固体誘電体8aと8bの合計厚みを、第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間の距離にほぼ等しくする（ただし、後述のように、2枚の第2の固体誘電体8aと8bの間に基板を

6

挟みこむ場合は、2枚の第2の固体誘電体8aと8bの合計厚みが、第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間の距離から基板の厚みを差し引いた長さにほぼ等しくする）ことが好ましい。また、上記のシート状の第2の固体誘電体は、2枚に限らず3枚以上使用することも可能である。

【0027】本発明の基板の表面処理方法において、プラスチック基板7は、第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4と第2の固体誘電体8とで覆われる空間を上下に少なくとも2つに分割するように設置する。このようにプラスチック基板7を設置するための方法としては、例えば、前記のシート状の2枚の第2の固体誘電体8aと8bの間にプラスチック基板7を挟み込む方法が挙げられる。また、上記のシート状の第2の固体誘電体を3枚以上使用し、基板を2枚以上使用してシート状の第2の固体誘電体に基板を挟み込めば、前記の空間を上下3つ以上に分割することができる。

【0028】基板7の表裏両面を容易に処理するには、基板7をシート状の2枚の第2の固体誘電体8aと8bの間に挟み込んで、前記の空間を上下に2分割するのが好ましい。この場合、グロー放電プラズマによるプラズマ処理部5は、図1に示したプラズマ処理部5aと5bになる。分割されたプラズマ処理部5aと5bの容積比率は、第2の固体誘電体8aと8bの内容積の比率になり、この比率は1:1~1:99の間で変えることができるが、ガス流量を制御しやすい1:1が好ましい。

【0029】前記したように、基板7と第2の固体誘電体8の合計厚みは、第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間の距離にほぼ等しくするのが好ましい。

【0030】第1の固体誘電体6と第2の多孔金属電極4の間の空間は、基板7と第2の固体誘電体8によって密閉されればされるほど、反応用ガスは処理に効率的に使用されるので必要量が少なくなるが、不活性ガスがプラズマ処理部5に拡散するのに十分な程度の隙間は必要である。隙間を形成させる方法としては、例えば、第2の固体誘電体8が前記のシートのような場合はシート上面又は下面に凹凸を設ける方法（凹凸を設ける方法としては、例えば、波板状の凹凸を有するシートを使用することにより、第1の固体誘電体6と第2の固体誘電体8の間、及び、第2の多孔金属電極4と第2の固体誘電体8の間に僅かな隙間を形成させる方法がある）、または第2の固体誘電体8の側面に小さな開孔を開ける方法などが挙げられる。

【0031】第2の固体誘電体の材質としては、前記した第1の固体誘電体に使用される材質と同様のものが挙げられるが、第1の固体誘電体と同じでも良いし異なっていてもよい。

【0032】本発明においては、前述のように、前記空間を上下に少なくとも2つに分割するように基板を設置して、基板に不活性ガスを供給すると共に、第1の多孔

金属電極と第1の固体誘電体を介し、および第2の多孔金属電極を介して基板に反応用ガスを供給し、大気圧近傍の圧力下で、電極に電圧を与えてグロー放電プラズマを発生させて、そのプラズマによって励起された活性種を基板の表面と裏面に同時に接触させる。

【0033】上記反応用ガスと不活性ガスは、混合して、第1の多孔金属電極3および第2の多孔金属電極4のガス導入口9aおよび9bから、マスフローコントローラーで流量制御して、プラズマ処理部5aおよび5bに導入してもよいが、均一性よく処理するためには、反応用ガスのみをガス導入口9aおよび9bから導入し、不活性ガスを対向する電極間の空間から離れたガス導入管10のガス導入口10aから、マスフローコントローラーで流量制御して、処理容器2に導入するのが好ましい。

【0034】ガス導入管10は、処理容器2内の部分が、図1に示すように、プラズマ処理部5の周囲を取り巻くようにされ、その取り巻かれた部分の内周面に多数の孔が開けられ、その孔をガス出口10bとされてもよいが、特にこのように構成せどもガスは、処理容器2内にほぼ均一に拡散される。

【0035】また、未使用の反応用ガス、不活性ガスは処理容器の気体排出口11から排出される。

【0036】前記のように、本発明においては、大気圧近傍の圧力で表面処理を行う。この大気圧近傍の圧力とは、第1の固体誘電体6の開孔6aおよび第2の多孔金属電極4の開孔4bから、ガスを吹き出させることによって、100～770 Torr程度の圧力を維持することであり、装置や設備の低コスト化を考慮すると大気圧が好ましい。

【0037】本発明の方法によって、基板の表面処理を行う方法の一例を挙げると、まず、処理容器2を排気して処理容器2内を1 Torr程度とする。次に、適当な不活性ガスを、ガス導入管10のガス導入口10aから、マスフローコントローラーによって流量制御して処理容器2に導入し、反応用ガスを、マスフローコントローラーで流量制御してプラズマ処理部5aおよび5bに、ガス導入口9aおよび9bから導入して処理容器2内を大気圧近傍の圧力とする。

【0038】次に、電極間に電圧を印加しグロー放電プラズマを起こさせ、そのプラズマによって励起された活性種を基板の表面と裏面に同時に接触させて基板の表面処理を行う。

【0039】撓水性付与の大気圧プラズマ処理には基板の加熱や冷却は、特には必要なく室温下で十分可能である。

【0040】また、処理時間は印加電圧の大きさで決定され、前記印加電圧の範囲では5秒程度で撓水化されておりそれ以上の時間をかけて処理しても撓水化効果は向上せず、短時間の処理で十分である。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

図1に示したプラズマ発生装置（第1の多孔金属電極3はSUS304製の対向面の直径80mmの円板型とし、その上に第1の固体誘電体6として開孔6aを有する直径90mm、厚み1mmのポリテトラフルオロエチレンシートを配設。第2の多孔金属電極4はSUS304製の対向面の直径80mmの円板型）に於いて、第2の多孔金属電極4と第1の固体誘電体6との距離を約5mmに設定した。基板7として80mm×80mm×厚み100μmのポリエステルフィルム（東レ社製、商品名「ルミラーS10」）を、第2の固体誘電体8としての、外径80mm、内径70mm、厚み約2.5mmの波板状のポリテトラフルオロエチレンシート2枚の間に挟み、これを上記のプラズマ発生装置の第2の多孔金属電極4と第1の固体誘電体6の間に装着した（シートが波板状なので、第2の多孔金属電極4と第2の固体誘電体8との間、及び、第2の固体誘電体8と第1の固体誘電体6の間には、僅かの隙間が形成される）。

【0042】次に、1 Torrまで油回転ポンプ（図示せず。以下同じ）で排気口12より排気した。次いで、4フッ化炭素ガスをガス導入口9aよりガス流量5sccmで、およびガス導入口9bよりガス流量5sccmで、それぞれ処理容器2内に導入し、また、990sccmのヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入し、760 Torrの大気圧とした後、周波数15kHz、6.2kV、28mAの電力で印加し10秒間基板の表面処理をした。

【0043】次に、処理後の基板の処理面の純水に対する接觸角測定を行った。その結果、直径70mmの処理領域で表裏両面とも108度を示し撓水化されていることが明らかであった。尚、使用した基板の接觸角は65度であった。また、処理面を、X線電子分光法で分析した結果、原子比で63%のフッ素が表面に化学結合していることが分かった。

【0044】実施例2

実施例1で、基板としてポリエステルフィルムを使用したことの代わりに、ポリイミドフィルム（東レ社製、商品名「カブトン」）を使用したことの他は、実施例1と同様にして表面処理をした。

【0045】その結果、処理後の基板の処理面の純水に対する接觸角は、直径70mmの処理領域で表裏両面とも104度を示し撓水化されていることが明らかであった。尚、使用した基板の接觸角は63度であった。また、処理面を、X線電子分光法で分析した結果、原子比で68%のフッ素が表面に化学結合していることが分かった。

【0046】実施例3

実施例1で、基板としてポリエステルフィルムを用いた

ことの代わりに、涙紙を用いたことの他は、実施例1と同様にして表面処理を行った。その結果、処理後の基板の処理面の純水に対する接触角は、直径70mmの処理領域で表裏両面とも108度を示し撓水化されていることが明らかであった。

【0047】実施例4

図1に示したプラズマ発生装置（第1の多孔金属電極3はSUS304製の対向面の直径80mmの円板型とし、その上に第1の固体誘電体6として開孔6aを有する直径90mm、厚み1mmのポリテトラフルオロエチレンシートを配設。第2の多孔金属電極4はSUS304製の対向面の直径80mmの円板型）に於いて、第2の多孔金属電極4と第1の固体誘電体6との距離を約10mmに設定した。基板7として80mm×80mm×厚み100μmのポリエステルフィルム（東レ社製、商品名「ルミラーS10」）を、第2の固体誘電体8としての、外径80mm、内径70mm、厚み約5mmの波板状のポリテトラフルオロエチレンシート2枚の間に挟み、これを上記のプラズマ発生装置の第2の多孔金属電極4と第1の固体誘電体6の間に装着した（シートが波板状なので、第2の多孔金属電極4と第2の固体誘電体8の間、及び、第2の固体誘電体8と第1の固体誘電体6の間には、僅かの隙間が形成される）。

【0048】次に、1Torrまで油回転ポンプで排気口12より排気した。次いで、ガス流量20scmの酸素ガスをガス導入口9aより、ガス流量20scmの4フッ化炭素ガスをガス導入口9bより、また、990scmのヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入し、760Torrの大気圧とした後、周波数15kHz、7.0kV、25mAの電力で印加し5分間基板の表面処理をした。

【0049】次に、処理後の基板の処理面の純水に対する接触角測定を行った。その結果、直径70mmの処理領域で片面は30度以下の接触角を示し親水化されており、他の面は103度を示し撓水化されており同時に基板の両面が異なる処理が施されたことが分かった。尚、使用した基板の接触角は65度であった。

【0050】実施例5

図1に示したプラズマ発生装置（第1の多孔金属電極3および第2の多孔金属電極4は、共に、SUS304製の対向面の直径80mmの円板型とし、それぞれその上に第1の固体誘電体6として開孔6aを有する直径90mm、厚み1mmのポリテトラフルオロエチレンシートを配設）に於いて、第1の多孔金属電極3上の第1の固体誘電体6と、第2の多孔金属電極4上の第1の固体誘電体6との間の距離を約5mmに設定した。

【0051】基板7として90mm×90mm×厚み1mmの銅板を、第2の固体誘電体8としての、外径80mm、内径70mm、厚み約2mmの波板状のポリテトラフルオロエチレンシート2枚の間に挟み、これを上記

のプラズマ発生装置の第1の多孔金属電極3上の第1の固体誘電体6と、第2の多孔金属電極4上の第1の固体誘電体6との間に装着した（シートが波板状なので、第1の多孔金属電極3上の第1の固体誘電体6と第2の固体誘電体8の間、及び、第2の多孔金属電極4上の第1の固体誘電体6と第2の固体誘電体8の間には、僅かの隙間が形成される）。

【0052】次に、1Torrまで油回転ポンプで排気口12より排気した。次いで、ガス流量20scmのアセチレン（C₂H₂）ガスをガス導入口9aより、ガス流量20scmのフッ化エチレン（C₂F₄）ガスをガス導入口9bより、また、990scmのヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入し、760Torrの大気圧とした後、周波数15kHz、7.0kV、30mAの電力で印加し5分間基板の表面処理をした。

【0053】次に、処理後の基板の処理面を、X線電子分光法で分析した結果、第1の多孔金属電極3側にはポリエチレン、第2の多孔金属電極4側にはポリテトラフルオロエチレンのスペクトルに酷似したスペクトルが得られ、基板両面にそれぞれの重合膜が形成されていることが分かった。

【0054】比較例1

図1に示したプラズマ発生装置（第1の多孔金属電極3および第2の多孔金属電極4はSUS304製の対向面の直径80mmの円板型とし、それぞれその上に第1の固体誘電体6として開孔6aを有する直径90mm、厚み1mmのポリテトラフルオロエチレンシートを配設）に於いて、第1の多孔金属電極3上の第1の固体誘電体6と、第2の多孔金属電極4上の第1の固体誘電体6との間の距離を約5mmに設定した。基板7として100mm×100mm×厚み100μmのポリエステルフィルム（東レ社製、商品名「ルミラーS10」）を、第1の多孔金属電極3上の第1の固体誘電体6との間の距離が3mmとなるように、第1の多孔金属電極3から離れた位置に設置された治具によって、第1の多孔金属電極3上の第1の固体誘電体6と、第2の多孔金属電極4上の第1の固体誘電体6との間の空間に固定した（すなわち、本比較例では、第2の固体誘電体は使用しなかった）。

【0055】次に、1Torrまで油回転ポンプ（図示せず。以下同じ）で排気口12より排気した。次いで、ガス流量10scmの4フッ化炭素ガスと990scmのヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入し、760Torrの大気圧とした後、周波数15kHz、6.2kV、28mAの電力で印加し10秒間基板の表面処理をした。

【0056】次に、処理後の基板の処理面の純水に対する接触角測定を行った。その結果、表裏両面とも40度前後の接触角を示し撓水化されていないことが分かっ

11

た。また、処理面を、X線電子分光法で分析した結果、原子比で10%程度のフッ素しか表面に化学結合していないことが分かった。

【0057】比較例2

比較例1において、ガス流量10 sccmの4フッ化炭素ガスと990 sccmのヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入したことの代わりに、4フッ化炭素ガスをガス導入口9aおよび9bよりそれぞれガス流量5 sccmで導入し、ヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入したとの他は、比較例1と同様に処理を行った。

【0058】次に、処理後の基板の処理面の純水に対する接触角測定を行った。その結果、表裏両面とも50~108度の間でばらつき均一に処理されていないことが分かった。

【0059】比較例3

比較例1において、ガス流量10 sccmの4フッ化炭素ガスと990 sccmのヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入したことの代わりに、ガス流量20 sccmの酸素ガスをガス導入口9aより、ガス流量20 sccmの4フッ化炭素ガスをガス導入口9bより、990 sccmのヘリウムガスをガス導入口10aより処理容器2内に導入したこと、および、比較例1において、周波数15 kHz、6.2 kV、28 mAの電力で印加し10秒間基板の表面処理をしたことの代わりに、周波数15 kHz、7.0 kV、25 mAの電力で印加し15秒間基板の表面処理をしたとの他は、比較例1と同様に処理を行った。

【0060】次に、処理後の基板の処理面の純水に対する接触角測定を行った。その結果、表裏両面とも30~50度の間であり、実施例4で確認されたような基板の両面での異なる処理が施されていないことが分かった。

【0061】

【発明の効果】本発明の構成は上述の通りであり、従来の低圧グロー放電プラズマによるプラスチック等の表面処理方法にくらべて、特別な真空形成のための装置・設備が必要でなく、しかも、そのための特別な操作も不要であり、ガスを効率良く消費可能でありコスト低下効

12

果に優れ、かつ、取扱は容易である。また、反応用ガスがプラズマ域に均一に拡散供給されるので、大気圧プラズマの課題であった処理領域の大面積化が可能であり、また、反応用ガスの効率的利用が可能である。さらに、基板の表裏両面を同時に表面処理をすることが可能であり、さらに表裏異なる表面処理をすることが可能である、また、処理面の領域指定も可能であり、今後産業上の波及効果は大きい。

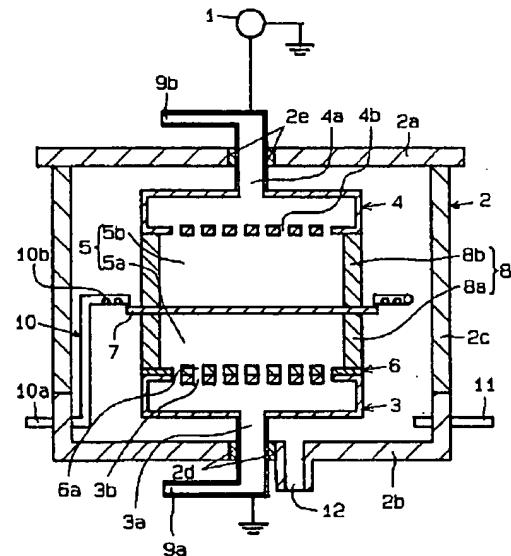
【図面の簡単な説明】

10 【図1】図1は、本発明の表面処理方法に使用されるプラズマ発生装置の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 電源部
- 2 処理容器
- 2a 上面
- 2b 底面
- 2c 側面
- 2d、2e 絶縁体
- 3 第1の多孔金属電極
- 4 第2の多孔金属電極
- 3a、4a ガスの通路
- 3b、4b 開孔
- 5 プラズマ処理部
- 5a プラズマ処理部
- 5b プラズマ処理部
- 6 第1の固体誘電体
- 6a 開孔
- 7 基板
- 8 第2の固体誘電体
- 8a 第2の固体誘電体
- 8b 第2の固体誘電体
- 9a、9b ガス導入口
- 10 ガス導入管
- 10a ガス導入口
- 10b ガス出口
- 11 気体排出口
- 12 排気口

【図1】



*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment approach of the substrate by the plasma under the pressure near the atmospheric pressure in more detail about the surface treatment approach of substrates, such as plastics, paper, a metal, glass, and ceramics.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, the surface treatment approach by the low-pressure glow discharge plasma of 0.1 - 10Torr extent is widely learned as the approach of wettability control of the front face of substrates, such as plastics, paper, a metal, glass, and ceramics, or surface qualification, and, also industrially, it is applied. In this surface treatment approach, if it becomes a high pressure from the above-mentioned pressure, since discharge becomes local, it will shift to arc discharge and utilization to heat-resistant scarce plastics or a substrate like paper will become difficult, the above-mentioned pressure range is usually chosen so that it can apply to all substrates. For this reason, on the need of making it a vacuum (or low voltage), the container for processing needs an expensive vacuum chamber, and evacuation equipment is needed. Furthermore, if it is going to process to the substrate of a large area in order to process in a vacuum, a mass vacuum housing is needed and a large-sized thing is required also for evacuation equipment. Therefore, there was a trouble that facility costs became high. Moreover, when surface treatment of a substrate with high water absorption was performed, long duration was taken to make it a vacuum and there was also a trouble that a processing article became cost high.

[0003] Then, in order to conquer the above-mentioned various troubles, the glow discharge plasma under the atmospheric pressure in which the processing to a large area substrate is possible has been proposed as low cost-ization of equipment and a facility. For example, the surface treatment approach of performing the glow discharge plasma to JP,2-15171,A under atmospheric pressure by the approach of using a thin line mold electrode for JP,2-48626,B by the approach of arranging a solid dielectric in an electrode surface is proposed. Although the approach of supplying two or more puncturing to the plasma region near [a perforated pipe to] the substrate which it has was used by these proposals in the mixed gas of the inert gas and the gas for a reaction which are mainly concerned with helium, when it became the substrate of a large area in this case, there was a trouble that it was difficult for homogeneity to carry out diffusion supply of the gas.

[0004] Moreover, it considers as the metal electrode which can supply the reactant gas for surface treatment which arranged the perforated plate-like solid dielectric in the opposed face for one side to JP,2-73979,A. A substrate is installed between two electrodes which used another side as the metal electrode and which counter, and inert gas and the gas for a reaction are supplied to inter-electrode space. Under the pressure near the atmospheric pressure Give an electrical potential difference to an electrode, the glow discharge plasma is made to cause, and the thin film forming method by contacting the active species excited by the plasma on a substrate front face is proposed. However, by this approach, there were few rates of the gas actually used for surface treatment among the gas for a reaction, intact gas occurred so much, and there was a trouble that the utilization ratio (yield) of the gas

for a reaction was bad.

[0005] furthermore -- although it is possible by floating and processing a substrate in the plasma to carry out same surface treatment for the front flesh side of a substrate simultaneously even if it is in any of the above-mentioned conventional technique -- simultaneous -- a table -- back -- ** -- there was a trouble that it could not process.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention supplies the gas for a reaction to a substrate front face efficiently, and is to offer the surface treatment approach of a substrate that front flesh-side double-sided processing of a substrate can be simultaneously performed by the little amount of the gas used.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The 1st solid dielectric with which the surface treatment approach of the substrate of this invention has puncturing on the whole surface of the 1st porous metal electrode is prepared. Counter with the 1st solid dielectric, the 2nd porous metal electrode is prepared, and supply of the gas for a reaction of the 1st and 2nd porous metal electrodes is enabled. Between the 1st solid dielectric and the 2nd porous metal electrode, a substrate is installed so that this space of the plasma generator with which the side face is made into the space covered with the 2nd solid dielectric may be divided into at least two up and down. While supplying inert gas to a substrate, the gas for a reaction is supplied to a substrate through the 2nd porous metal electrode through the 1st porous metal electrode and 1st solid dielectric. Under the pressure near the atmospheric pressure An electrical potential difference is given to an electrode, the glow discharge plasma is generated, and it is characterized by contacting simultaneously the active species excited by the plasma at the front face and rear face of a substrate.

[0008] In this invention, mainly by forming formation of a surface functional group layer, formation of a free radical layer, a hydrophilic property, and a water-repellent thin film etc., the surface preparation of a substrate controls the surface energy of a substrate, makes the thin film of minerals or the quality of organic form in reforming the wettability and the adhesive property of a substrate, and a substrate front face, and points out chemical, mechanical, optical, and giving electrical characteristics etc. to a substrate.

[0009] In this invention, the gas for a reaction and inert gas which were chosen according to the object of surface treatment are supplied to a plasma region, and surface treatment is performed. In making a substrate front face carry out the chemical bond of the fluorine, making surface energy low as gas for a reaction, for example and giving water repellence, it uses the gas of fluorine content. As fluorine content gas, sulfur fluoride gas, such as saturation fluoride [carbon] gas, such as 6 4 fluoride [carbon] (CF₄), carbon, etc. fluoride (C two F₆), and 6 sulfur fluorides (SF₆), is mentioned.

[0010] Moreover, when making surface energy high and giving a hydrophilic property to reverse, in order to make the layer which has functional groups, such as a carbonyl group, hydroxyl, and an amino group, form in a front face, the gas of a hydrocarbon compound is used. As the above-mentioned hydrocarbon compound, for example Methane, ethane, a propane, Alkanes, such as butane, a pentane, and a hexane; Ethylene, a propylene, Alkadiene, such as alkenes; pentadienes, such as a butene and a pentene, and a butadiene; Acetylene, Alkynes, such as methylacetylene; Benzene, toluene, a xylene, Aromatic hydrocarbon, such as an indene, naphthalene, and a phenanthrene; A cyclopropane, Cycloalkanes, such as a cyclohexane; Cycloalkene; methanols, such as cyclopentene and a cyclohexene, Alcohols, such as ethanol; aldehydes, such as ketones; methanals, such as an acetone and a methyl ethyl ketone, and ethanal, are mentioned, and these may be used independently and may be used together two or more sorts. Moreover, it is also possible to use oxygen gas, the mixed gas of oxygen and hydrogen, a steam, ammonia gas, etc. in this case.

[0011] in order [moreover, / chemical to a substrate mechanical, optical, and in order to give electrical characteristics etc.] -- SiO₂, TiO₂, and SnO₂ etc. -- when forming a metallic-oxide thin film, the gas or the steams of an organic metal compound, such as hydrogenation metal gas, halogenation metal gas, or a metal alcoholate, are used.

[0012] As inert gas, although the simple substance or mixed gas of rare gas, such as helium, Ne, Ar, and Xe, or nitrogen gas is used, it is desirable to use helium advantageous to the life of a metastable state understanding the gas for a reaction an excited part for a long time. To use inert gas other than helium, it is necessary to mix hydrocarbon gas, such as organic substance steams, such as an acetone within 2 volume %, and a methanol, and methane, ethane.

[0013] Although the mixing ratio of the gas for a reaction and inert gas is suitably decided by the class of gas, electrode structure, charge power, etc., when the gas for a reaction is below 10 volume %, glow discharge is observed and the surface treatment of it becomes possible. When giving water repellence, since it is hard to generate the glow discharge plasma even if fluorine content gas concentration impresses high tension above about 10 volume %, below about 10 volume % is desirable, the mixing ratio of fluorine content gas and inert gas has little amount of the reactant gas used, and between 0.3 which can end and can give water repellence - 5.0 volume %s is more desirable [a mixing ratio].

[0014] Construction material, especially a configuration, etc. are not limited, but, as for the substrate used for this invention, plastics, a metal, glass, a ceramic, paper, fiber, etc. are mentioned, and even if precise, as style trap 11 plastics, a film or sheets, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, can be used also by porosity, for example. [, such as polyester; polyethylene or polypropylene,] [, such as a polyolefine; polystyrene; polyamide; polyvinyl chloride; polycarbonate; polyacrylonitrile,] In the case of a film, what was extended may also be a non-extended thing. Moreover, what performed well-known processing of surface washing or surface-activity-izing may be used.

[0015] Based on drawing, this invention is explained to an example for the case where water repellence is given to below on the surface of plastics at a detail. Drawing 1 is type section drawing showing an example of the plasma generator used for this invention. This equipment consists of a power supply section 1, a processing container 2, the 1st porous metal electrode 3 which counters and the 2nd porous metal electrode 4, and the two inter-electrode plasma treatment sections 5 that counter.

[0016] A power supply section 1 is 10kHz - 100kHz in frequency, and impression of the electrical potential difference of a maximum of 7kV of it is enabled. For giving water repellence, the frequency of 10-30kHz is desirable. Since the behavior which shifts to arc discharge is shown when processing takes time amount, and it is inefficient-like and is too high, since a plasma consistency and self-bias will become small if applied voltage is too low although impression of high tension performs plasma formation, it is desirable to impress an electrical potential difference so that it may become the field strength of about 5-40kV/cm.

[0017] Top-face 2a and base 2b is [product made from stainless steel and side-face 2c] the products made from Pyrex glass, and, as for the processing container 2, insulator 2e is arranged between base 2b and the 1st porous metal electrode 3 between 2d of insulators, and top-face 2a and the 2nd porous metal electrode 4. Glass and the product made from plastics are sufficient not only as this but all, and if the construction material of the processing container 2 has taken the electrode and the insulation, metal, such as stainless steel and aluminum, is sufficient as it.

[0018] The 1st porous metal electrode 3 and the 2nd porous metal electrode 4 As the porous metal electrode itself serves as the supply pipe of gas and it is shown in drawing 1 The paths 3a and 4a of gas are established in the interior of an electrode, it considers as the porous field which has the puncturing 3b and 4b of a large number from which the opposed face to the electrode of another side which counters serves as the outlet section of gas, and supply of the gas for a reaction is enabled. In addition, the 1st porous metal electrode 3 and the 2nd porous metal electrode 4 are connected so that either may be an anode plate side and another side may be on a cathode side.

[0019] Pure metals, such as a metal of multicomponent systems, such as stainless steel and brass, or copper, and aluminum, are also available for the construction material of the 1st porous metal electrode and the 2nd porous metal electrode.

[0020] In this invention, the 1st solid dielectric 6 which has puncturing 6a on the whole surface of the 1st porous metal electrode 3 is formed. In addition, if needed, the 1st solid dielectric 6 may be formed in the whole surface of the 2nd porous metal electrode 4 instead of the whole surface of the 1st porous

metal electrode 3, and may be prepared in the whole surface of both 1st and 2nd porous metal electrodes.

[0021] As a configuration of the 1st solid dielectric 6, although the shape of the sheet and a film is also available, it is necessary to prepare puncturing 6a which can pass gas like the 1st porous metal electrode 3. The magnitude of puncturing 6a of this 1st solid dielectric 6 is the same as puncturing 3b of the 1st porous metal electrode 3, or is made smaller than it. Since the thickness of the above-mentioned solid dielectric 6 will stop being able to discharge easily if dielectric breakdown will happen at the time of high-tension impression, arc discharge will arise, if too thin, and it is too thick, its thickness of 0.05-4mm is desirable.

[0022] Moreover, since arc discharge will arise into the part if there is a part which is not arranged in a part of opposed face of the 1st porous metal electrode, the arrangement to the 1st porous metal electrode 3 of the 1st solid dielectric 6 needs to be arranged all over an opposed face. Therefore, it is necessary to make it some porous metal electrodes not expose puncturing 6a prepared in the 1st solid dielectric 6 by the puncturing.

[0023] As arrangement structure of the 1st solid dielectric 6 which counters, and the 2nd porous metal electrode 4, it is desirable that is a parallel plate mold mutually as shown in drawing 1.

[0024] Although the distance between the 1st solid dielectric 6 which counters, and the 2nd porous metal electrode 4 is suitably determined by the quantity of gas flow of the gas for a reaction, the magnitude of applied voltage, the thickness of a processing substrate, etc. If too long, the homogeneity of diffusion of the gas of the space between the 1st solid dielectric 6 which counters, and the 2nd porous metal electrode 4 will be spoiled, and the intact gas for a reaction increases, and since it is inefficient-like, 0.5-20mm is desirable.

[0025] As construction material of the 1st solid dielectric 6, plastics, such as ceramic; glass; polytetrafluoroethylene and polyethylene terephthalate, is used, and it is suitably chosen by reactivity with the gas for a reaction. For example, since glass melts easily by 4 fluoride [carbon] plasma, in water-repellent grant, it is hard to use. Moreover, discharge generating is easier for an ingredient with a bigger dielectric constant, and it can discharge with little applied voltage.

[0026] The plasma treatment section 5 by the glow discharge plasma is the space between the 1st solid dielectric 6 and the 2nd porous metal electrode 4 in drawing 1. In this invention, as for the above-mentioned space, a side face is covered with the 2nd solid dielectric 8. As for the approach of covering the side face of the above-mentioned space with the 2nd solid dielectric, the approach of putting between the 1st solid dielectric 6 and the 2nd porous metal electrode 4 in piles is mentioned [solid dielectric / ***** sheet-like / of two sheets / 2nd solid dielectric 8a and 8b] in the interior. Effectively the side face of the aforementioned space with the 2nd solid dielectric 8a and 8b in this case, to a wrap sake Sum total thickness of the 2nd solid dielectric 8a and 8b of two sheets is made almost equal to the distance between the 1st solid dielectric 6 and the 2nd porous metal electrode 4 (however, like the after-mentioned). When crowded on both sides of a substrate between the 2nd solid dielectric 8a and 8b of two sheets, what the sum total thickness of the 2nd solid dielectric 8a and 8b of two sheets makes almost equal to the die length which deducted the thickness of a substrate from the distance between the 1st solid dielectric 6 and the 2nd porous metal electrode 4 is desirable. Moreover, not only two sheets but the thing for which three or more sheets are used is possible for the 2nd solid dielectric of the shape of an above sheet.

[0027] In the surface-preparation approach of the substrate of this invention, a plastic plate 7 is installed so that the space covered with the 1st solid dielectric 6, the 2nd porous metal electrode 4, and the 2nd solid dielectric 8 may be divided into at least two up and down. Thus, as an approach for installing a plastic plate 7, the approach of putting a plastic plate 7 between the 2nd solid dielectric 8a and 8b of two sheets of the shape of an above sheet is mentioned, for example. Moreover, the aforementioned space can be divided into three or more upper and lower sides, if the 2nd three or more solid dielectrics of the shape of an above sheet are used and a substrate is put between the sheet-like 2nd solid dielectric using two or more substrates.

[0028] In order to process easily front flesh-side both sides of a substrate 7, it is desirable to put a

substrate 7 between the sheet-like 2nd solid dielectric 8a and 8b of two sheets, and to divide the aforementioned space into two up and down. In this case, the plasma treatment section 5 by the glow discharge plasma turns into the plasma treatment sections 5a and 5b shown in drawing 1. Although the rate of a volume ratio of the divided plasma treatment sections 5a and 5b turns into a ratio of the content volume of the 2nd solid dielectric 8a and 8b and this ratio can be changed between 1:1-1:99, 1:1 which is easy to control a quantity of gas flow is desirable.

[0029] As described above, as for the sum total thickness of a substrate 7 and the 2nd solid dielectric 8, it is desirable to make it almost equal to the distance between the 1st solid dielectric 6 and the 2nd porous metal electrode 4.

[0030] Although its initial complement decreases since the gas for a reaction is efficiently used for processing so that it will be carried out, if the space between the 1st solid dielectric 6 and the 2nd porous metal electrode 4 is sealed with a substrate 7 and the 2nd solid dielectric 8, the clearance between sufficient extent to spread inert gas in the plasma treatment section 5 is required. As an approach of making a clearance forming, it is the approach (as an approach of preparing irregularity) of, for example, preparing irregularity in a sheet top face or an underside case [whose 2nd solid dielectric 8 is / like the aforementioned sheet]. By using the sheet which has corrugated plate-like irregularity, for example, between the 1st solid dielectric 6 and the 2nd solid dielectric 8, And or there is a method of making few clearances form between the 2nd porous metal electrode 4 and 2nd solid dielectric 8, the method of opening small puncturing in the side face of the 2nd solid dielectric 8 etc. is mentioned.

[0031] although the thing same as construction material of the 2nd solid dielectric as the construction material used for said 1st solid dielectric carried out is mentioned -- the 1st solid dielectric -- being the same -- you may differ by carrying out.

[0032] While a substrate is installed as mentioned above in this invention so that said space may be divided into at least two up and down, and supplying inert gas to a substrate The gas for a reaction is supplied to a substrate through the 2nd porous metal electrode through the 1st porous metal electrode and 1st solid dielectric. Under the pressure near the atmospheric pressure An electrical potential difference is given to an electrode, the glow discharge plasma is generated, and the active species excited by the plasma is simultaneously contacted at the front face and rear face of a substrate.

[0033] Mix and control of flow of the above-mentioned gas for a reaction and the inert gas is carried out with a massflow controller from the gas inlets 9a and 9b of the 1st porous metal electrode 3 and the 2nd porous metal electrode 4. Although you may introduce into the plasma treatment sections 5a and 5b, in order to process with sufficient homogeneity It is desirable to introduce only the gas for a reaction from gas inlets 9a and 9b, to carry out control of flow of the inert gas with a massflow controller, and to introduce it into the processing container 2 from gas inlet 10a of the gas installation tubing 10 which is distant from the inter-electrode space which counters.

[0034] Although it is made for the part in the processing container 2 to have the perimeter of the plasma treatment section 5 surrounded as shown in drawing 1 and many holes may be set to gas outlet 10b in an open eclipse and its hole at the inner skin of the surrounded part, especially, the gas installation tubing 10 is not constituted in this way, but ** also diffuses gas for it in homogeneity mostly in the processing container 2.

[0035] Moreover, the intact gas for a reaction and inert gas are discharged from the gas exhaust port 11 of a processing container.

[0036] As mentioned above, in this invention, surface treatment is performed by the pressure near the atmospheric pressure. The pressure near [this] the atmospheric pressure is maintaining to the pressure of 100 - 770Torr extent by making gas blow off from puncturing 6a of the 1st solid dielectric 6, and puncturing 4b of the 2nd porous metal electrode 4, and its atmospheric pressure is desirable when it takes low cost-ization of equipment or a facility into consideration.

[0037] By the approach of this invention, if an example of an approach which performs surface treatment of a substrate is given, first, the processing container 2 will be exhausted and let the inside of the processing container 2 be 1Torr extent. Next, carry out control of flow of the suitable inert gas with a massflow controller from gas inlet 10a of the gas installation tubing 10, and it introduces into the

processing container 2 and control of flow of the gas for a reaction is carried out with a massflow controller, and it introduces into the plasma treatment sections 5a and 5b from gas inlets 9a and 9b, and let the inside of the processing container 2 be a pressure near the atmospheric pressure.

[0038] Next, impress an electrical potential difference to inter-electrode, the glow discharge plasma is made to cause, the active species excited by the plasma is simultaneously contacted at the front face and rear face of a substrate, and surface treatment of a substrate is performed.

[0039] To the atmospheric pressure plasma treatment of water-repellent grant, it is unnecessary and especially heating and cooling of a substrate are possible enough under a room temperature.

[0040] Moreover, even if the processing time is determined in the magnitude of applied voltage, it ***** in about 5 seconds in the range of said applied voltage and it processes over the time amount beyond it, water-repellent ***** does not improve but short-time processing is enough as it.

[0041]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

The plasma generator shown in example 1 drawing 1 (the 1st porous metal electrode 3 is used as a disk mold with a diameter [of the opposed face made from SUS304] of 80mm, and arranges on it the polytetrafluoroethylene sheet with a diameter [of 90mm], and a thickness of 1mm which has puncturing 6a as the 1st solid dielectric 6.) The 2nd porous metal electrode 4 set the distance of the 2nd porous metal electrode 4 and the 1st solid dielectric 6 as about 5mm in the disk mold with a diameter [of the opposed face made from SUS304] of 80mm. as a substrate 7 -- polyester film (the Toray Industries, Inc. make --) with a 80mmx80mmx thickness of 100 micrometers A trade name "lumiler S10" The outer diameter of 80mm as the 2nd solid dielectric 8, It inserted between two polytetrafluoroethylene sheets of the shape of a corrugated plate with a bore [of 70mm], and a thickness of about 2.5mm, and equipped with this between the 2nd porous metal electrode 4 and 1st solid dielectric 6 of the above-mentioned plasma generator (since a sheet is a corrugated plate-like). Few clearances are formed between the 2nd porous metal electrode 4 and 2nd solid dielectric 8 and between the 2nd solid dielectric 8 and the 1st solid dielectric 6.

[0042] Next, it is an oil sealed rotary pump (not shown) to 1Torr. the following -- being the same -- it exhausted from the exhaust port 12. Subsequently, it was quantity-of-gas-flow 5sccm from gas inlet 9a about 4 fluoride [carbon] gas, and after having introduced in the processing container 2 by quantity-of-gas-flow 5sccm from gas inlet 9b, respectively, and introducing the gaseous helium of 990sccm in the processing container 2 and making it into the atmospheric pressure of 760Torr from gas inlet 10a, it impressed with power (the frequency of 15kHz, 6.2kV, and 28mA), and surface treatment of a substrate was carried out for 10 seconds.

[0043] Next, contact angle measurement to the pure water of the processing side of the substrate after processing was performed. Consequently, it was clear that front flesh-side both sides show 108 degrees, and are ***** (ed) in the processing field with a diameter of 70mm. In addition, the contact angle of the used substrate was 65 degrees. Moreover, as a result of analyzing a processing side by X-ray photoelectron spectroscopy, it turned out that 63% of fluorine is carrying out the chemical bond to the front face by the atomic ratio.

[0044] In the example 2 example 1, everything but having used the polyimide film (the Toray Industries, Inc. make, trade name "Kapton") carried out surface treatment like the example 1 instead of having used polyester film as a substrate.

[0045] Consequently, it was clear that the contact angle's over the pure water of the processing side of the substrate after processing front flesh-side both sides show 104 degrees, and are ***** (ed) in the processing field with a diameter of 70mm. In addition, the contact angle of the used substrate was 63 degrees. Moreover, as a result of analyzing a processing side by X-ray photoelectron spectroscopy, it turned out that 68% of fluorine is carrying out the chemical bond to the front face by the atomic ratio.

[0046] In the example 3 example 1, everything but having used the filter paper performed surface treatment like the example 1 instead of having used polyester film as a substrate. Consequently, it was clear that the contact angle's over the pure water of the processing side of the substrate after processing front flesh-side both sides show 108 degrees, and are ***** (ed) in the processing field with a diameter

of 70mm.

[0047] The plasma generator shown in example 4 drawing 1 (the 1st porous metal electrode 3 is used as a disk mold with a diameter [of the opposed face made from SUS304] of 80mm, and arranges on it the polytetrafluoroethylene sheet with a diameter [of 90mm], and a thickness of 1mm which has puncturing 6a as the 1st solid dielectric 6.) The 2nd porous metal electrode 4 set the distance of the 2nd porous metal electrode 4 and the 1st solid dielectric 6 as about 10mm in the disk mold with a diameter [of the opposed face made from SUS304] of 80mm. as a substrate 7 -- polyester film (the Toray Industries, Inc. make --) with a 80mmx80mmx thickness of 100 micrometers A trade name "lumiler S10" The outer diameter of 80mm as the 2nd solid dielectric 8, It inserted between two polytetrafluoroethylene sheets of the shape of a corrugated plate with a bore [of 70mm], and a thickness of about 5mm, and equipped with this between the 2nd porous metal electrode 4 and 1st solid dielectric 6 of the above-mentioned plasma generator (since a sheet is a corrugated plate-like). Few clearances are formed between the 2nd porous metal electrode 4 and 2nd solid dielectric 8 and between the 2nd solid dielectric 8 and the 1st solid dielectric 6.

[0048] Next, it exhausted from the exhaust port 12 with the oil sealed rotary pump to 1Torr. Subsequently, after introducing 4 fluoride [carbon] gas of quantity-of-gas-flow 20sccm for the oxygen gas of quantity-of-gas-flow 20sccm in the processing container 2 from gas inlet 9a more nearly again than gas inlet 9b and making the gaseous helium of 990sccm into the atmospheric pressure of 760Torr from gas inlet 10a, it impressed with power (the frequency of 15kHz, 7.0kV, and 25mA), and surface treatment of a substrate was carried out for 15 seconds.

[0049] Next, contact angle measurement to the pure water of the processing side of the substrate after processing was performed. Consequently, it turned out that processing from which one side indicates the contact angle of 30 or less degrees to be, hydrophilization is carried out in the processing field with a diameter of 70mm, other fields indicate 103 degrees to be, it ******, and both sides of a substrate differ simultaneously was performed. In addition, the contact angle of the used substrate was 65 degrees.

[0050] The plasma generator shown in example 5 drawing 1 (the 1st porous metal electrode 3 and the 2nd porous metal electrode 4) The diameter of 90mm which considers as a disk mold with a diameter [of the opposed face made from SUS304] of 80mm, and both has puncturing 6a as the 1st solid dielectric 6 on it, respectively, In arrangement, the distance between the 1st solid dielectric 6 on the 1st porous metal electrode 3 and the 1st solid dielectric 6 on the 2nd porous metal electrode 4 was set as about 5mm for the polytetrafluoroethylene sheet with a thickness of 1mm.

[0051] A copper plate with a 90mmx90mmx thickness of 1mm as a substrate 7 as the 2nd solid dielectric 8 It inserts between two polytetrafluoroethylene sheets of the shape of a corrugated plate with the outer diameter of 80mm, a bore [of 70mm], and a thickness of about 2mm. This The 1st solid dielectric 6 on the 1st [of the above-mentioned plasma generator] porous metal electrode 3, It equipped between the 1st solid dielectric 6 on the 2nd porous metal electrode 4 (since a sheet is a corrugated plate-like). Few clearances are formed between the 1st solid dielectric 6 between the 1st solid dielectric 6 on the 1st porous metal electrode 3, and the 2nd solid dielectric 8, and on the 2nd porous metal electrode 4, and the 2nd solid dielectric 8.

[0052] Next, it exhausted from the exhaust port 12 with the oil sealed rotary pump to 1Torr. subsequently, the acetylene (C two H2) gas of quantity-of-gas-flow 20sccm -- gas inlet 9a -- the fluoride ethylene (C two F4) gas of quantity-of-gas-flow 20sccm -- gas inlet 9b -- moreover, after introducing the gaseous helium of 990sccm in the processing container 2 and making it into the atmospheric pressure of 760Torr from gas inlet 10a, it impressed with power (the frequency of 15kHz, 7.0kV, and 30mA), and surface treatment of a substrate was carried out for 5 minutes.

[0053] Next, as a result of analyzing the processing side of the substrate after processing by X-ray photoelectron spectroscopy, it turned out that the spectrum very similar to the spectrum of polytetrafluoroethylene is obtained at the porous 1st metal-electrode 3 side at the porous polyethylene and 2nd metal-electrode 4 side, and each polymerization film is formed in substrate both sides.

[0054] The plasma generator shown in example of comparison 1 drawing 1 (the 1st porous metal electrode 3 and the 2nd porous metal electrode 4 are used as a disk mold with a diameter [of the

opposed face made from SUS304] of 80mm) The polytetrafluoroethylene sheet with a diameter [of 90mm] and a thickness of 1mm which has puncturing 6a as the 1st solid dielectric 6 on it, respectively is set to arrangement. The 1st solid dielectric 6 on the 1st porous metal electrode 3, The distance between the 1st solid dielectric 6 on the 2nd porous metal electrode 4 was set as about 5mm. As a substrate 7, polyester film (the Toray Industries, Inc. make, trade name "lumiler S10") with a 100mmx100mmx thickness of 100 micrometers so that the distance between the 1st solid dielectric 6 on the 1st porous metal electrode 3 may be set to 3mm It fixed to the space between the 1st solid dielectric 6 on the 1st porous metal electrode 3, and the 1st solid dielectric 6 on the 2nd porous metal electrode 4 with the fixture installed in the location distant from the 1st porous metal electrode 3 (that is, the 2nd solid dielectric was not used in this example of a comparison).

[0055] Next, it is an oil sealed rotary pump (not shown) to 1Torr. the following -- being the same -- it exhausted from the exhaust port 12. Subsequently, after introducing 4 fluoride [carbon] gas of quantity-of-gas-flow 10sccm, and the gaseous helium of 990sccm(s) in the processing container 2 and making them into the atmospheric pressure of 760Torr from gas inlet 10a, it impressed with power (the frequency of 15kHz, 6.2kV, and 28mA), and surface treatment of a substrate was carried out for 10 seconds.

[0056] Next, contact angle measurement to the pure water of the processing side of the substrate after processing was performed. Consequently, it turned out that front flesh-side both sides show the contact angle around 40 degrees, and are not ******(ed). Moreover, as a result of analyzing a processing side by X-ray photoelectron spectroscopy, it turned out that only about 10% of fluorine has carried out the chemical bond to the front face by the atomic ratio.

[0057] In the example 1 of example of comparison 2 comparison, everything but having introduced 4 fluoride [carbon] gas by quantity-of-gas-flow 5sccm from gas inlets 9a and 9b, respectively, and having introduced gaseous helium in the processing container 2 instead of [gas inlet 10a] having introduced 4 fluoride [carbon] gas of quantity-of-gas-flow 10sccm and the gaseous helium of 990sccm(s) in the processing container 2 from gas inlet 10a, processed like the example 1 of a comparison.

[0058] Next, contact angle measurement to the pure water of the processing side of the substrate after processing was performed. Consequently, front flesh-side both sides were found by not being processed by dispersion homogeneity among 50 - 108 degrees.

[0059] In the example 1 of example of comparison 3 comparison, instead of having introduced 4 fluoride [carbon] gas of quantity-of-gas-flow 10sccm, and the gaseous helium of 990sccm(s) in the processing container 2 from gas inlet 10a The oxygen gas of quantity-of-gas-flow 20sccm The gaseous helium of 990sccm was introduced [a / gas inlet 9 / b / gas inlet 9] for 4 fluoride [carbon] gas of quantity-of-gas-flow 20sccm in the processing container 2 from gas inlet 10a, And instead of having impressed with power (the frequency of 15kHz, 6.2kV, and 28mA), and having carried out surface treatment of a substrate for 10 seconds in the example 1 of a comparison Everything but having impressed with power (the frequency of 15kHz, 7.0kV, and 25mA), and having carried out surface treatment of a substrate for 15 seconds processed like the example 1 of a comparison.

[0060] Next, contact angle measurement to the pure water of the processing side of the substrate after processing was performed. Consequently, it turned out that different processing in both sides of a substrate with which front flesh-side both sides are for 30 - 50 degrees, and were checked in the example 4 is not performed.

[0061]

[Effect of the Invention] Compared with the surface treatment approaches, such as plastics by the conventional low voltage glow discharge plasma, it does not need equipment and to be furnished for special vacuum formation, but the configuration of this invention is as above-mentioned, and handling is [moreover, the special actuation for it is also unnecessary, and gas can be consumed efficiently, and it excels in the cost lowering effectiveness, and] easy..Moreover, since diffusion supply of the gas for a reaction is carried out in a plasma region at homogeneity, large-area-izing of the processing field which was the technical problem of the atmospheric pressure plasma is possible, and efficient utilization of the gas for a reaction is possible. furthermore, the thing simultaneously done [front flesh-side both sides of

a substrate] for surface treatment -- possible -- further -- a table -- back -- ** -- moreover it is possible to carry out surface treatment, the block definition of a processing side is also possible and the repercussion effect on industry will be large from now on.

[Translation done.]